

CENTRAL ASIAN JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED SCIENCES

Volume: 03 Issue: 06 | Jun 2022 ISSN: 2660-5317

Исходное Сырьё Для Получения Фурфурола И Его Хроматографический Анализ

Назирташова Розия Мамадалиевна

Ферганский медицинский институт общественного здравоохранения , ассистент кафедры медицинской и биологической химии, turdiboyevilxomjon92@gmail.com

Киргизов Шахобиддин Мирзарайимович

Андижанский Государственный Университет , Профессор кафедры «Химия», кандидат химических наук

Received 24th Apr 2022, Accepted 26th May 2022, Online 22nd Jun 2022

Аннотация: *В работе разработана хроматографический метод анализа технического фурфурола и его примесей. Анализированы некоторые образцы фурфурола различного происхождения. Исследован химический состав углеводов растений, растующих в Узбекистане, которые являются ежегодно возобновляемые отходы сельского хозяйства и одновременно является ценным сырьём для гидролизной промышленности для получения фурфурола и его производных.*

Ключевые слова: *фурфурол, анализ, адсорбент, оксид алюминия, колонка, фильтрат, пентозан.*

Пентозаны – это полисахариды, главными звеньями макромолекулы которых являются звенья пентоз. Упрощенная эмпирическая формула пентозанов (C5H8O4)n

Цепи пентозанов значительно короче, чем цепи целлюлозы.

Из пентозанов наиболее распространены и более изучены ксиланы, дающие при гидролизе в качестве основного моносахарида D-ксилозу. В меньших количествах в древесине содержится арабинан, который дает при гидролизе L-арабинозу. Арабинан гидролизуется легко. Часть же ксилана древесины гидролизуется только вместе с целлюлозой, с которой он совместно ориентирован.

Пентозаны, главным образом ксиланы, широко распространены в природе и встречаются во всех древесных породах. В древесине лиственных пород пентозанов значительно больше (20-25%), чем в древесине хвойных

(9-11%), например:

Сосна . . . . .11.0   Береза. 24.0-25.9

Ель. . . . . .10.5-11.3 Осина. 22.7-22.9

Пихта . . . . .11.5 Бук. 24.3

Лиственница сибирская . . .9.3 Клен. 25.6

Кедр сибирский . . . . 8.6 Дуб. 22.8

В древесине пентозаны распределены неравномерно: в ветвях их больше, чем в стволе.

Наряду с пентозами при гидролизе гемицеллюлоз древесины получаются также метилпентозы C5H9O5CH3. Хвойные породы могут содержать до 3% метилпентоз, в лиственной древесине их или нет, или не более 1%.

Целью настоящей работы явилась исследование свойств пентозанов в составе растений Узбекистана для получения фурфурола и его производных.

О содержании отдельных пентозанов в том или ином растительном материале судят по сахарам, получающимся при его гидролизе. Сахара определяют в виде характерных производных, например гидразонов, или хроматографический. Метод хроматографии применяют в том случае, если нужно знать состав и количественное соотношение различных полисахаридов в анализируемом материале. Чаще определяют суммарное содержание пентозанов, подвергая их гидролизу до пентоз с последующим образованием из них фурфурола при перегонке с 12% -ной HCI.

(C5H8O4) + nH2O $^{(12\%\ HCl)}$ $(C_5H_{10}O_5)_n$

гидролиз

в дистилляте количественно определяется фурфурол весовыми, объемными, колориметрическим или спектрофотометрическим методами. Так как при перегонке часть фурфурола осмоляется и разлагается, выход его не соответствует теоретическому. Поэтому для пересчета найденного количества фурфурола на пентозаны применяются эмпирические коэффициенты или таблицы, составленные на основании опытных данных.

Определение пентозанов этим способом, однако, не является вполнеточным. Метилпентозы, образующиеся при гидролизе, при нагревании с 12%-ной HCl, как и пентозы, отщепляют воду и превращаются в метилфурфурфурол, способный реагировать подобно фурфуролу:

(C5H7O4CH3)n+nH2O→C5H9O5CH3

Содержащиеся в древесине гексозаны при перегонке с 12% ной HCl дают оксиметилфурфурол по реакциям

(C6H10O5)n+nH2O→nC6H12O6

Оксиметилфурфурол не стоек и в присутствии HCI большая часть его разлагается на муравьиную и левулиновую кислоты:

Однако часть оксиметилфурфурола все же переходит в дистиллят и реагирует подобно фурфуролу.

Вследствие этого в результате определения пентозанов следовало бы вносить поправку на содержание уроновых кислот. Однако считают, что выход фурфурола из уроновых кислот составляет только 1/3-1/2 от теоретического, и, поскольку содержание уроновых кислот в древесине невелико, поправку в расчеты обычно не вносят.

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные разработке надежного метода определения фурфурола в дистилляте, ни один из существующих методов не является абсолютно точным.

Наиболее распространенными весовыми методами являются методы осаждения фурфурола флороглюцином, барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами.

Осаждение фурфурола флороглюцином происходит по схеме.

C5H4O2+C6H6O3→H2O+C11H8O4

флороглюцид фурфурола

Метилфурфурол и оксиметилфурфурол также конденсируются с флороглюцином, давая осадки, поэтому результаты получаются завышенными. Однако флороглюцид метилфурфурола растворяется в этиловом спирте. Пользуясь этим его свойством, можно отделить флороглюцидметилфурфурола и определить количественно содержание метилпентозанов.

Преимуществом применения барбитуровой кислоты является то, что она не осаждает оксиметилфурфурола.

Еще лучше осаждать фурфурол тиобарбитуровой кислотой:

Объемные методы несколько менее точны, чем весовые, но выполняются они значительно быстрее. Наиболее распространен бромный (бромид-броматный) метод, основанный на способности фурфурола при действии раствора NaBr и NaBrO3 в присутствии HCl реагировать с образующимся бромом:

5NaBr+ NaBrO3 + 6HCI →3Br2 + 6NaCl +3H_2O.

Механизм реакции фурфурола с бромом окончательно еще не изучен. Считают, что в течение 1 ч с одной молекулой фурфурола реагируют четыре атома брома. Предполагают, что эта реакция идет в две стадии. В первой стадии фурфурол окисляется с образованием пирослизевой кислоты.

Этот процесс идет в течение 5 мин. Во второй стадии (в последующие 55 мин) вступает в реакцию еще одна молекула брома. причем бром частично присоединяется к пирослизевой кислоте и частично замещает водород в фурановом кольце.

В последнее время нашли применение колориметрические методы определения фурфурола, основанные на его цветных реакциях, например с орсином (4-метилрезорцином) и с уксуснокислым анилином, а также спектрофотометрические методы, основанные на измерении УФ-поглощения фурфурола.

Ксиланы встречаются во всех древесных породах, а также в других растениях, например в злаках. Ксиланы различных растений несколько отличаются друг от друга составом и строением. В главную цепь ксиланов входят звенья в-D-ксилопиранозы, соединенные гликозидной связью 1-4. Все встречающиеся в природе ксиланы не имеют простого строения, они всегда разветвлены, причем, как правило, кроме звеньев ксилозы содержат звенья других сахаров и в том числе уроновых кислот. Истинный ксилан найден лишь в траве эспарто и в водорослях.

В лиственной древесине содержится глюкуроноксилан. Его цепь разветвлена и связана с остатками 4-метил-D-глюкуроновой кислоты а-гликозидной связью 1-2 (или 1-3). В хвойной древесине содержится арабиноглюкуроноксилан, у которого в качестве боковых ответвлений у некоторых звеньев имеются остатки 4-метил-D-глюкуроновой кислоты в положении 2, а у других звеньев остатки L-арабинозы.

Ксиланы хвойной древесины содержат в среднем одно звено глюкуроновой кислоты на 5-9 звеньев ксилозы (15-20%). а ксиланы лиственной древесины одно звено на 9-11 звеньев ксилозы (8-15%). Распределение боковых ответвлений глюкуроновой кислоты хаотическое, причем наряду с

метилированной глюкуроновой кислотой содержится и неметилированная. Содержание звеньев арабинозы в хвойных ксиланах соответствует примерно одному звену на 7-9 звеньев ксилозы. Иногда встречаются боковые ответвления ксилозы (связь 1-3).

В состав лиственных ксиланов входят ацетильные группы СОСН3,. Так, в ксилане березы примерно семь остатков ксилозы из десяти имеют ацетильную группу в положении 3. Ксиланы хвойных, не ацетилированы.

Боковые звенья уроновой кислоты влияют на устойчивость связей между звеньями ксилозы в главной цепи повышают устойчивость гликозидной связи, соединяющей звено, содержащее боковое ответвление уроновой кислоты, с соседним звеном. вследствие пространственных затруднений.

Замечено, что даже в одной и той же древесине ксилан не однороден по своему составу и может состоять из фракций различного состава. Степень полимеризации ксиланов в среднем около 200 (колеблется от 70 до 260).

В последнее время были обнаружены ксиланы (глюкуроноксиланы), образующие кристаллические структуры, причем установлено, что с увеличением содержания звеньев глюкуроновой кислоты степень кристалличности уменьшается. Из некоторых растительных тканей (камыш, береза) удалось выделить кристаллы ксилана и на основании рентгенографических исследований установить параметры элементарной кристаллической ячейки

Ксилан из древесины выделяют щелочью. При обработке древесины лиственных пород 4% ным раствором NaOH в раствор переходит главным образом ксилан, а также небольшое количество арабинана и гексозанов. Из щелочного раствора после подкисления сырой ксилан осаждают спиртом.

Однако такой ксилан содержит примеси других гемицеллюлоз. Чистый ксилан получают через меднощелочное соединение. Из щелочного раствора ксилан осаждают фелинговой жидкостью, при этом выделяется осадок меднощелочных соединений пентозанов. Этот осадок суспензируют в спирте и для разложения меднощелочных соединений через суспензию пропускают газообразный HCl. Выделившиеся свободные пентозаны состоят главным образом из ксилана с примесью арабинана, который удаляют промывкой водой. Полученный сравнительно чистый ксилан промывают спиртом.

Ксилан представляет собой белый аморфный порошок, растворимый в щелочи и сильно набухающий в воде. Он относится к широко распространенным в природе полисахаридам. Содержится не только в древесине, но и в различных сельскохозяйственных отходах (до 35%): в соломе, подсолнечной лузге, хлопковой шелухе и др.

Ксилан наряду с целлюлозой служит источником ценных продуктов, получаемых из растительного сырья в гидролизном производстве.

Устойчивость растений к низким температурам создается главным образом благодаря внутриклеточным изменениям, и прежде всего их химическому составу.

Роль антифриза - вещества, которое снижает температуру замерзания находящихся в клеточных вакуолях, играют сахара: они накапливаются в клеточном соке во время подготовки растения к зиме. Они же предохраняют белки цитоплазмы от коагуляции (свертывания) при понижении температуры. Чем больше сахаров накопили растения в своих тканях, тем лучше они противостоят действию низких температур.

Закаливание озимых злаков и плодовых деревьев начинается в осенние солнечные дни, когда еще довольно интенсивно идет фотосинтез, а процессы дыхания уже ослаблены. В это время в тканях накапливаются сахара и другие защитные вещества, а в клетках становится меньше воды.

После этого цитоплазма готова к прохождению второй фазы закаливания, которая протекает при регулярно повторяющихся слабых морозах

(от - 2 до -5 °С). В это время изменяется ультраструктура цитоплазмы, перестраивается ферментный аппарат клеток, вследствие чего они при обретают способность переносить значительное понижение температуры. Теперь растению холода не страшны.

Анализ технического фурфурола, выпускаемого гидролизными заводами, представляет серьезные трудности. Обычно применяемые химические методы анализа дают искаженные результаты, это связано и наличием примесей, влиящих на результаты опыт[1-8].

Основными примесями в техническом фурфуроле, полученном из конденсатов паров самоиспарения гидролизата, являются вода, скипидар, органические кислоты. Фурфурол, получаемый из лиственной древесины и растительных отходов сельского хозяйств, содержит те же примеси, кроме скипидара. В заводской практике для определения фурфурола общепринят бромидброматный метод, который, как правила, дает завышенные данные.Более точные результаты обеспечивает метод определения фурфурола с применением барбитуровой кислоты, но для выполнения этого анализа требуетя много времени (около суток). В связи с этим его не применяют при контроле технологического процесса.

Хроматографический метод анализа фурфурола, разработанный Ю.И.Холькиным и др., заключается в избирательной адсорбции на твердом адсорбенте различных компонентов, содержащихся в техническом фурфуроле.

При разработке хроматографического метода анализа выяснены зависимость между количеством примесей, содержащихся в фурфуроле, и формой выходной кривой; влияние органических примесей на точность определения; влияние температуры, геометрических размеров хроматографической колонки и других условий проведения опыта.Всесторонняя проверка хроматографического метода показала, что он обеспечивает точные данные анализа фурфурола и может применяться в практике исследовательских и заводских лабораторий. (Краткое описание этого метода см.также)[1-3].

Хроматографическая колонка заполняется сухим гранулированным адсорбентом, в качестве которого применяется окись алюминия для хроматографии второй степени активности (ТУМХП 2962-54). Для заполнения колонки применяется сухой метод набивки без предварительного смачивания адсорбента растворителем.При этом окись алюминия всыпается в колонку из воронки с узким носиком . Для получения равномерной плотности адсорбента производится непрерывное легкое постукивание колонки о край лабораторного стола. Колонка имеет внутренний диаметр 1,1мм; высота столбика адсорбента 100 мм; объем адсорбента 9,5$см^3$, вес 10,38± 0,002 г, насыпной вес 1,09-1,10 г/$см^3$. Количества насыпаемого адсорбента замеряется взвешиванием или по объему , занимаемому адсорбентом в колонке. Техника засыпки колонки должна быть во всех опытах одинаковой, так как неравномерная плотность адсорбента может привести к искажению результатов опыта.

Водяная рубашка служит для термостатирования колонки при 25 ^{0}С . Исследуемый фурфурол подается в колонку из воронки,полученный фильтрат отбирается в градуированные пробирки, укрепленные на дисковом вращающемся штативе.

Объем первой порции фильтрата 0,1мл, затем 0,3, 0,5 и далее по 1,0 мл. Количество фракций 25-35 шт. Для ускорения фильтрации фурфурола применяется избыточное давления, создаваемое насосом. Воздух из насоса поступает в коронку через ватный фильтр и ресивер. Величина избыточного давления (250-350 мм рт. ст.) контролируется по ртутному манометру. Время фильтрации при этом давлении 15-20 мин.

С помощью рефрактометра определяется показатель преломления фильтрата Рефрактометр должен обеспечить точность измерений не ниже четвертого знака после запятой. Термостатирование рефрактометра и хроматографической колонки осуществляется с помощью водяного термостата типа Вобзер , Хепплер или ТС-15м.

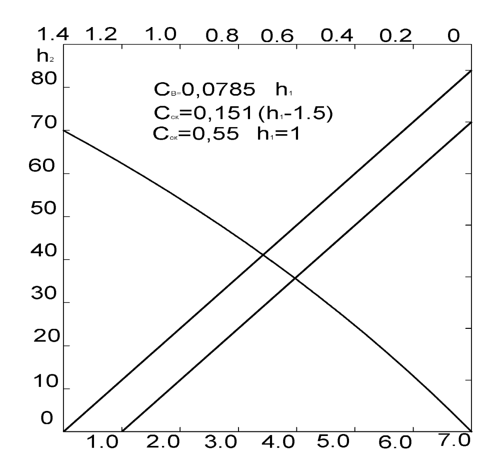
На выходной кривой фронтального анализа имеется две ступеньки, высота которых ($\Delta n^2 5\cdot 10^4$) пропорциональна содержанию в фурфуроле воды и скипидара. Эти примеси являются основными в фурфуроле-сырце и техническом фурфуроле, получаемом из паров самоиспарения гидролизата. Содержание фурфурола определяется по разности. Результаты рефрактометрического анализа фильтрата сводятся в таблицу или изображаются графически, причем по оси ординат откладываются значения показателя преломления, а по оси абсцисс–объем фильтрата. Калибровочные кривые для анализа технического фурфурола и фурфурола-сырца приведены на рис 1. Эти кривые построены при применении в качестве адсорбента окиси алюминия для хроматографии, второй степени активности. При использовании окиси алюминия других марок, а также в случае применения адсорбента, хранившегося длительное время, требуется предварительная проверка графиков.

Методом ГЖХ Ю.А.Цирлин исследовал состав примесей в техническом фурфуроле. С помощью свидетелей обнаружены уксусный альдегид , ацетон, метиловый спирт, метилформиат, метилацетат, муравьиная и уксусная кислоты, метилфурфурол.

Хроматография на колонках с целитом 545 применена для определения фурфурола в виде его бисульфитного соединения в углеводородных маслах.

Таким образом, пентозаны и другие углеводы растений предохраняют их заморозки чем больше углеводы накапливаются в организме растений, тем лучше выдерживают к заморозке. А в гидролизной промышленности пентозаны подвергают к гидролизу в присуствии 8-12% - ной H2SO4 для получения фурфурола и его производных.Разработан хроматографический анализ технического фурфурола и примесей. Анализирован некоторые образцы фурфурола и его производных.

Концентрация, %



Калибровочные кривые для анализа фурфурола содержащего терпены.

1-вода ($С_в$) ; 2-скипидар а фурфуроле-сирце C'_{ck}

3-скипидар в техническом фурфуроле C''_{ck}

Литературы:

1. Ю. И. Холькин. Хромотография в химии древесены. М: «Лесная промышленность». 1968-год. 288 с.
2. Е. Ф. Морозов. Производство фурфурола. Москва. «Лесная промышленность». 1988-год. 200 с.
3. Шиманская М. В., Славинская В. А. Аналитическая определение фурфурола. Изд. АН.Латв, Рига, 1961-год. 144 с.
4. Цирлин Ю. А. Доклад на заседании Всес. Ученого Совета по проблеме использования пентозансодержащего сырья. Рига. Ротапринт АН.Латв, 1963-год.
5. А.с 123956 СССР, МКИ[3] C07D 307/50. Способ получения фурфурола /В.И. Шарков, И.И. Корольков, В.П. Леванова (СССР). – 1950, бюл. №2.
6. А.с. 151683 СССР, МКИ[3] C07 D 307/50. Способ получения фурфурола /Н. А. Ведеркинов, П.Н. Одинцов, В.К. Кальнина и др. (СССР). - № 751555/24-3; заявлено 10.11.61; опубл. 30.09.69; бюл. № 30.
7. А.с. 143383 СССР, МКИ[3] C07 D 307/50. Способ получения фурфурола /Д.М. Колотило, С.Г. Рысклис (СССР). – 1961, бюл. № 24.
8. А.с. 216012 СССР, МКИ[3] C07 D 307/50. Способ получения фурфурола /В.К. Коновалов, В.И. Шарков, А.Г. Савиных. – Опубл. – 1968. бюл. №14.
9. Турдибоев И. Х. У. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА КРОВЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ //Universum: химия и биология. – 2021. – №. 8 (86). – С. 50-52.
10. Turdiboyev I. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНО-ФУРАНОВЫХ СВЯЗЫВАЮЩИХ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ //Главный редактор: Ахметов Сайранбек Махсутович, д-р техн. наук; Заместитель главного редактора: Ахмеднабиев Расул Магомедович, канд. техн. наук; Члены редакционной коллегии. – 2020. – С. 48.
11. Турдибоев И. Х. У., Ахмаджонов Л. Х. У. МИНЕРАЛО-БАЗАЛЬТОВЫЕ ВОЛОКНА ВЗАМЕН КОНЦЕРОГЕННЫХ АСБЕСТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ //Universum: технические науки. – 2022. – №. 1-3 (94). – С. 30-33.
12. Мирзаев Д. М., Турдибоев И. Х. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПЕСТИЦИДОВ //The Scientific Heritage. – 2021. – №. 64-2. – С. 20-22.
13. Турдибоев И. Х. У. Использование фенолформальдегидно-фурановых связывающих в литейном производстве //Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-3 (76). – С. 48-52.
14. Ахмадалиев М. А., Асқаров И. Р., Турдибоев И. Х. У. МИНЕРАЛО-БАЗАЛЬТОВЫЕ ВОЛОКНА ВЗАМЕН КОНЦЕРОГЕННЫХ АСБОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ //Universum: технические науки. – 2021. – №. 8-2 (89). – С. 17-20.
15. Матякубов Р. и др. Синтез исследование свойств ацеталей и кеталей фуранового ряда //Universum: технические науки. – 2021. – №. 5-4. – С. 54-57.

16. Турдибоев И.Х., Ахмаджонов Л.Х. МИНЕРАЛО-БАЗАЛЬТОВЫЕ ВОЛОКНА ВЗАМЕН КОНЦЕРОГЕННЫХ АСБЕСТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2022. 1(94). URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12977 (дата обращения: 25.01.2022).
17. Турдибоев, И. Х. (2022). МИНЕРАЛ, БАЗАЛЬТ, ШИША ВА БОШҚА НООРГАНИК ТОЛАЛАР АСОСИДА ОЛИНГАН ШИФЕРНИНГ СОЛИШТИРМА КЎРСАТГИЧЛАРИ. *Oriental renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences*, *2*(Special Issue 4-2), 923-927.